

PAT-NO: JP02000167390A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000167390 A

TITLE: HYDROCARBON ADSORBENT FOR CAR EXHAUST GAS

PUBN-DATE: June 20, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ENDO, TETSUO	N/A
SHIMIZU, HARUHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HONDA MOTOR CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10344436

APPL-DATE: December 3, 1998

INT-CL (IPC): B01J020/18, B01J027/185

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrocarbon adsorbent having a high hydrocarbon adsorbing capacity and high desorption temp. and having high heat resistance and durability even in a high temp. reducing atmosphere.

SOLUTION: The hydrocarbon adsorbent is obtained by supporting silver, phosphorus and iron on zeolite as catalyst components. The support amts. of respective catalyst components are pref. set to 4.0 wt.%&le;Ag&le;10.0 wt.%, 0.5 wt.%&le;P&le;2.2 wt.% and 0.3 wt.%&le;Fe&le;3.0 wt.% when the sum total wt.% of zeolite and the catalyst components is set to 100 wt.%. The sum total support amt. of silver, phosphorus and iron is pref. 5.0 wt.%&le;Ag+P+Fe&le;12.0 wt.%.

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The hydrocarbon adsorbent for motor exhaust characterized by supporting silver, Lynn, and iron as a catalyst component to a zeolite.

[Claim 2] It sets to a hydrocarbon adsorbent according to claim 1, and is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight % and the amount of sum total support of a catalyst component is 5.0. Hydrocarbon adsorbent for motor exhaust characterized by being weight %  $\leq \text{Ag} + \text{P} + \text{Fe} \leq 12.0$  % of the weight.

[Claim 3] It sets to the hydrocarbon adsorbent for motor exhaust according to claim 1 or 2, and is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight % and the silver amount of support is 4.0. Hydrocarbon adsorbent for motor exhaust characterized by being weight %  $\leq \text{Ag} \leq 10.0$  % of the weight [claim 4] It sets to the hydrocarbon adsorbent for motor exhaust according to claim 1 to 3, and is a zeolite + catalyst component. It considers as 100 % of the weight, and the amount of support of Lynn is 0.5. Weight %  $\leq \text{P} \leq 2.2$  Hydrocarbon adsorbent characterized by being weight %.

[Claim 5] It sets to a hydrocarbon adsorbent according to claim 1 to 3, and is a zeolite + catalyst component. It considers as 100 % of the weight, and the iron amount of support is 0.3. Weight %  $\leq \text{Fe} \leq 3.0$  Hydrocarbon adsorbent characterized by being weight %.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The desorption temperature of this invention of the hydrocarbons to which it stuck especially about the hydrocarbon adsorbent which sticks to the hydrocarbons in exhaust gas, such as an automobile, is high, and it is related with the hydrocarbon adsorbent excellent in the thermal resistance and endurance under elevated-temperature reducing atmosphere.

[0002]

[Description of the Prior Art] As catalysts for exhaust gas clarification, such as an automobile, the three way component catalyst which removes nitrogen oxides (NOx), a carbon monoxide (CO), and hydrocarbons simultaneously is used widely. The activity of this catalyst is strongly influenced of exhaust gas temperature, and, generally needs whenever [ more than 300 \*\* / catalyst temperature ] for demonstrating good catalytic activity. Therefore, the hydrocarbons discharged by the large quantity immediately after low engine start up of whenever [ catalyst temperature ] will be discharged as they are, without being purified.

[0003] For this reason, the adsorption converter which stored the hydrocarbon adsorbent is formed in the exhaust air upstream of a catalytic converter, and the hydrocarbon is adsorbed out of the exhaust gas discharged at the time of engine start up. While the hydrocarbon adsorbent used for an adsorption converter sticks to the hydrocarbons in exhaust gas good, not to be desorbed from the hydrocarbons to which it stuck in the temperature field at the time of engine start up is demanded. That is, an adsorbent with the high desorption temperature of a hydrocarbon is desired. Moreover, the thermal resistance and endurance in which the good adsorption engine performance of a hydrocarbon is maintained are required, without the desorption temperature of a hydrocarbon falling, even if it uses it in an elevated-temperature exhaust gas ambient atmosphere for a long period of time.

[0004] As a hydrocarbon adsorbent, the adsorbent which raised the amount of adsorption of hydrocarbons is known by making a zeolite support silver ("zeolite foundation and application" original \*\*\*\* of the Kodansha issuance, Takahashi \*\* collaboration). However, the silver supported by the zeolite had the problem that frame destruction of a zeolite took place while being returned to metal silver, causing sintering and chemical-absorption ability's falling, when put on the bottom of an elevated-temperature ambient atmosphere for a long time.

[0005] Moreover, the adsorbent which raised the adsorption engine performance and desorption temperature of a hydrocarbon is also known by supporting Lynn to an above-mentioned adsorbent (JP, 7-185325, A). Thus, although the adsorption capacity of a hydrocarbon improved and desorption temperature was shifted to the elevated-temperature side when silver was supported combining Lynn to the zeolite, in the bottom of prolonged elevated-temperature reducing atmosphere, the problem of reduction of a silver oxide, lowering of the adsorption capacity by condensation, and lowering of the desorption temperature of a hydrocarbon could not be avoided too, but thermal resistance and endurance were still low.

[0006] Therefore, it is offering the hydrocarbon adsorbent which has high thermal resistance and endurance under elevated-temperature reducing atmosphere while the object of this invention has high adsorption capacity and desorption temperature of a hydrocarbon.

[0007]

[Means for Solving the Problem] While this invention persons made the zeolite support silver and Lynn as a catalyst component wholeheartedly in view of the above-mentioned object as a result of research, it hit on an idea of the hydrocarbon adsorbent of high endurance with which condensation was controlled by the reduction

list of the silver under elevated-temperature reducing atmosphere being obtained to a header and this invention by making the iron of the specified quantity support further.

[0008] That is, the hydrocarbon adsorbent of this invention is characterized by supporting silver, Lynn, and iron as a catalyst component to a zeolite. It is hard coming to generate sintering by reduction of silver by iron support, and lowering of the desorption temperature of the hydrocarbon by long-term activity is controlled.

[0009] It is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight %, as for the silver amount of support, it is desirable that it is 4.0 - 10.0 % of the weight, and the amount of support of Lynn is 0.5-2.2. It is desirable that it is weight % and the iron amount of support is 0.3-3.0. It is desirable that it is weight %. Moreover, it is desirable that silver, Lynn, and the iron amount of sum total support are 5.0 - 12.0 % of the weight.

Condensation is controlled by the reduction list of the silver [ be / it / this presentation within the limits ] under elevated-temperature reducing atmosphere, and good hydrocarbon adsorption capacity can be maintained.

[0010]

[Embodiment of the Invention] [1] the main hydrocarbons to which it can stick with the hydrocarbon adsorbent of hydrocarbon adsorbent this invention -- (i) paraffin hydrocarbon, such as methane, ethane, a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, (ii) ethylene, a propylene, a butene, a pentene, and a hexene -- passing -- olefin hydrocarbon (iii), such as PUTEN, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, and trimethyl benzene, is mentioned.

[0011] The hydrocarbon adsorbent of this invention supports silver, Lynn, and iron as a catalyst component to a zeolite. Hereafter, each component of the hydrocarbon adsorbent of this invention is explained to a detail.

[0012] (1) If it has the pore size suitable for adsorption of exhaust gas as zeolite zeolites, a well-known thing can be used. For example, MFI A mold zeolite, Y mold zeolite, mordenite, a ferrierite, a beta zeolite, etc. can be mentioned. It is MFI especially in these. A mold zeolite and mordenite are desirable. Two or more sorts of above-mentioned zeolites may be combined, and it may be used. By using it combining the zeolite kind which has different pore size, it can stick to all the hydrocarbons in exhaust gas efficiently.

[0013] Although zeolites can also be used as they are, after processing by ammonium salt, a mineral acid, etc. and carrying out the ion exchange to H mold, it can be used, or it can be used after carrying out the ion exchange with alkali metal or alkaline earth metal.

[0014] For the zeolite used for this invention, it is preferably and specifically 0.1-5.0 that it is impalpable powder-like. mum, especially 0.5-2.0 What has the mean particle diameter of mum is desirable.

[0015] (2) The catalyst components in catalyst component this invention are silver, Lynn, and iron.

(a) In the hydrocarbon adsorbent of silver this invention, silver is supported by the zeolite mainly as a silver oxide, and bears the role to which the hydrocarbon amount of adsorption is made to increase. In order to make a zeolite support silver, approaches, such as an ion-exchange method, an impregnation method, and dip coating, can be used, using fusibility salts, such as a silver nitrate, acetate, and an oxalate, as starting material. Alkali may be added to the water solution of starting material.

[0016] The amount of support of the silver supported to a zeolite is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight % and it is desirable that it is 4.0 - 10.0 % of the weight. 4.0 Since improvement in hydrocarbon adsorption capacity is inadequate, and it becomes easy to carry out sintering of the silver to super-\*\*\*\*\* 10.0% of the weight, pore is plugged up and hydrocarbon adsorption capacity is made to fall when fewer than weight %, it is not desirable. The amount of support of more desirable silver is 5.0-9.0. It is weight %.

[0017] (b) In the hydrocarbon adsorbent of Lynn this invention, Lynn is supported by the zeolite mainly as the Lynn simple substance and a phosphoric acid. Approaches, such as an ion-exchange method, an impregnation method, and dip coating, can be used for support of Lynn like the case of silver using phosphate, such as alkali metal, such as Li and Na, and ammonium. Although silver and coincidence may be made to support Lynn and you may make it support with a separate process, in order to reduce a routing counter, it is desirable to make silver and coincidence support.

[0018] The amount of Lynn supported to a zeolite is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight % and is 0.5-2.2. It is desirable that it is weight %. 0.5 Improvement in the thermal resistance by having supported Lynn, when fewer than weight %, and endurance is not enough, and it is 2.2. Since reduction of the amount of adsorption of a hydrocarbon and lowering of desorption temperature will be caused on the contrary if it supports exceeding weight %, it is not desirable.

[0019] (c) By supporting \*\*\*, it is hard coming to generate sintering by silver heat, and lowering of the

desorption temperature of the hydrocarbon by the long-term activity under elevated-temperature reducing atmosphere is controlled.

[0020] Well-known approaches, such as an ion-exchange method, an impregnation method, and dip coating, can be used for iron support like the case of silver, using fusibility salts, such as an iron nitrate, acetate, and an oxalate, as starting material. Silver support order or simultaneous any is sufficient as the timing of iron support.

[0021] The iron amount of support is a zeolite + catalyst component 100 It considers as weight % and is 0.3-3.0. It is desirable that it is weight %. 0.3 When fewer than weight %, improvement in thermal resistance and endurance is not enough, and it is 3.0. Even if it supports exceeding weight %, since improvement in the thermal resistance accompanying it and endurance cannot be desired, it is meaningless. The amount of support of more desirable iron is 1.0-2.3. It is weight %.

[0022] (d) the exhaust gas adsorbent of amount this invention of sum total support of a catalyst component -- setting -- a zeolite + catalyst component -- 100 weight % -- \*\* -- carrying out -- the amount of sum total support of a catalyst component (Ag+P+Fe) -- 5.0 It is desirable that it is weight %-12.0 % of the weight. The amount of sum total support of a catalyst component is 5.0. Since endurance will fall on the contrary if it exceeds under weight % or 12.0 % of the weight, it is not desirable. But the amount of sum total support of a desirable catalyst component is 7.0. It is weight %-10.0 % of the weight.

[0023] [2] The hydrocarbon adsorbent of operation this invention of a hydrocarbon adsorbent can be used with various gestalten. For example, it can support and use for the front face of the ceramics or a metal honeycomb structure object. While the touch area of a hydrocarbon adsorbent and exhaust gas becomes large by making the whole configuration into the shape of a honeycomb, there is also an advantage that there is nothing that pressure loss is also pressed down, and is depended on an oscillation since it is one apparatus and that is worn out. Although it is suitable to arrange and use for the upstream of the three way component catalyst of the exhaust gas system of an automobile, it arranges to the downstream, and the hydrocarbon adsorbent of this invention which has such a description is EGR. An inhalation-of-air system may be made to inhale and you may mix to combustion air. Moreover, according to an application, it can fabricate in a suitable configuration.

[0024]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to them.

[0025] It is 750ml of pure water about examples 1-4, the example 1 of a comparison - 8 zeolite powder (H mold ZSM-5,  $\text{SiO}_2/\text{aluminum}_2\text{O}_3=40$ ) 100 g, and the second iron ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and  $9\text{H}_2\text{O}$ ) of a nitric acid of the amount shown in a table 1. It stirred for 12 hours, it filtered in inside, and iron was made to support.

Subsequently, it filtered, after stirring for 12 hours in 1000ml of water solutions containing the silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) and sodium pyrophosphate ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) of concentration which are shown in a table 1, and silver and Lynn were made to support.

[0026]

table 1  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and  $9\text{H}_2\text{O}$   $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $\text{AgNO}_3$  (g) mol/L mol/L Example 1 20 2.0 5.4 Example 2 20 3.0 5.4 Example 3 40 2.0 5.0 Example 4 40 3.0 5.0 The example 1 of a comparison 0 2.0 Example 2 of 4.7 comparisons 0 4.0 5.0 Example 3 of a comparison 0 4.0 5.4 The example 4 of a comparison 20 4.0 10.0 The example 5 of a comparison 20 6.0 10.0 Example 6 of a comparison 40 6.0 10.0 Example 7 of a comparison 0 0 5.0 Example 8 of a comparison 0 0 3.2 [0027] It calcinated by 400 \*\* after drying the obtained powder for 12 hours, and the hydrocarbon adsorbent was obtained. The silver in a hydrocarbon adsorbent, Lynn, and the iron amount of support are shown in a table 2.

[0028] Thus, 100g [ of each hydrocarbon adsorbent of the acquired examples 1-4 and the examples 1-8 of a comparison ], and silica sol 50g And pure-water 100 g It taught the Pori bottle with alumina balls, and grinding mixing was carried out with the ball mill for 12 hours. It is the diameter of 25.4mm, die length of 60mm, and 300 to each obtained slurry. It is a hydrocarbon adsorbent by calcinating, after a cel and a 10.5-mil cordierite honeycomb are immersed 100 g/L The coat was carried out to the honeycomb in the amount, and the catalyst for a test was created.

[0029] Each catalyst 0.03for test L of examples 1-4 and the examples 1-8 of a comparison It puts into ordinary pressure fixed fluid type equipment, and is model gas of the following presentation Flow rate 25L/It fed in equipment by the part. It was made to go up from 50 degrees C to 450 \*\* by part for programming-rate/of 20 degrees C, and the temperature T1 which changes adsorption of a hydrocarbon to desorption, i.e., the temperature from which surface coverage becomes 0%, was measured.

[0030] Model gas presentation 1-pentene 240 ppmCO<sub>2</sub> 14%O<sub>2</sub> 0.5%CO 0.5%NO 500ppmH<sub>2</sub> 0.17 %H<sub>2</sub>O 10.0%N<sub>2</sub> Remainder [0031] Subsequently, system endurance running with an engine was performed on the following conditions, and the desorption temperature T<sub>2</sub> of a hydrocarbon was measured on the again same conditions as the above after operation. Change of the hydrocarbon desorption temperature T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub> before and behind processing, and desorption temperature T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> are shown in a table 2.

Engine Serial 4-cylinder 2200 cc catalyst inlet-port exhaust-gas temperature 750 \*\* air-fuel ratio About 12.8 fuels Unleaded high-octane-gasoline processing time 20 hours [0032]

Table 2 Amount of support of catalyst component, and desorption temperature of hydrocarbon before and behind endurance running A catalyst component (weight %) HC desorption temperature (degree C) Ag P Fe Sum total T<sub>1</sub> T<sub>2</sub> T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> Example 1 5.0 1.2 1.1 7.3 150 104 46 examples 2 5.0 1.4 1.1 7.5 142 98 44 examples 3 5.1 1.0 2.3 8.4 155 102 53 examples 4 5.1 1.4 2.2 8.7 146 98 Example 1 of 48 comparisons 4.4 1.0 0 5.4 16784 Example 2 of 83 comparisons 5.6 1.8 0 7.4 14687 Example 3 of 59 comparisons 5.0 1.8 0 6.8 15487 Example 4 of 67 comparisons 10.0 1.8 0.9 12.7 146 Example 5 of 78 68 comparison 10.0 2.7 1.1 13.8 14281 Example 6 of 61 comparisons 10.0 2.4 2.3 14.7 150 70 Example 7 of 80 comparisons 4.7 0 4.7 77 (however, the sum total of a zeolite + catalyst component is made into 100 % of the weight.) 146 84 Example 8 of 62 comparisons 3.0 0 0 3.0 158 81

[0033] Drawing 1 It is the graph which plotted T<sub>2</sub> to T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>. In drawing 1, the property as a hydrocarbon adsorbent becomes good, so that it goes to an upper left side. When the examples 1-4 which supported silver, Lynn, and iron, the examples 1-3 of a comparison which are not supporting iron, and 7 and 8 are compared, it is the amount of lowering of the desorption temperature of a hydrocarbon by supporting iron as a catalyst component. It turns out that T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> fall before and after 50 degrees C from 60-80-degree-C order. From now on, it will turn out that iron demonstrates the effectiveness excellent in the improvement in endurance of a hydrocarbon adsorbent.

[0034] On the other hand, although all silver, Lynn, and iron are supported, since [ that the amount of sum total support of a catalyst component is desirable ] it is out of range, the examples 4-6 of a comparison are the amount of lowering of desorption temperature on the contrary. T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> become large and are not desirable.

[0035] Drawing 2 shows the relation between the amount of sum total support of a catalyst component, and the desorption temperature T<sub>2</sub> after durability. If the amount of sum total support of a catalyst component is within the limits which is 5 - 12 % of the weight so that clearly from drawing 2, the desorption temperature T<sub>2</sub> after durability is high. Therefore, in order to improve the endurance of a hydrocarbon adsorbent, it is a zeolite + catalyst component 100 It turns out that it is important to consider as weight % and to make the amount of sum total support of a catalyst component into 5 - 12 % of the weight. In addition, since the examples 1-3 of a comparison in within the limits whose amount of sum total support is 5 - 12 % of the weight are not supporting iron, they are inferior in endurance as compared with the examples 1-4 which supported iron.

[0036] Drawing 3 is the iron amount of support, and the amount of lowering of desorption temperature. The relation of T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> is shown. Endurance falls on the contrary as the amount of support increases from drawing 3, although endurance improves by supporting iron. This inclination is clear also from the examples 4-6 of a comparison. Therefore, it turns out that the amount of support of desirable iron is 0.3 - 3 % of the weight.

[0037] Drawing 4 is the silver amount of support, and the amount of lowering of desorption temperature. The relation of T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> is shown. The examples 4-6 of a comparison whose silver amounts of support are 10 % of the weight have endurance lower than drawing 4 as compared with examples 1-4. Therefore, the amount of support of desirable silver is [0038] it turns out to be that it is 4.0 - 10 % of the weight. Drawing 5 is the amount of support of Lynn, and the amount of lowering of desorption temperature. The relation of T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> is shown. When examples 1-4 and the examples 4-6 of a comparison are compared, the amount of support of Lynn is 1.5. It is 1.5, although endurance improves as the amount of support increases to weight %. If weight % is exceeded, endurance will fall on the contrary. Therefore, the amount of support of desirable Lynn is 0.5-2.2. [0039] that it is weight % turns out to be

[Effect of the Invention] By making a zeolite support silver, Lynn, and iron, and specifying the amount of each catalyst metal in the fixed range, the hydrocarbon adsorbent of this invention can control effectively sintering by reduction and condensation of a silver oxide, and its thermal resistance and endurance under elevated-temperature reducing atmosphere like the exhaust gas of an automobile are improving as explained in full detail above.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-167390

(P2000-167390A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	B 4 G 0 6 6
27/185	Z A B	27/185	Z A B A 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-344436

(22) 出願日 平成10年12月3日 (1998.12.3)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 遠藤 哲雄

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内

(72) 発明者 清水 治彦

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素の吸着能及び脱離温度が高いとともに、高温還元雰囲気下においても高い耐熱性及び耐久性を有する炭化水素吸着剤を提供する。

【解決手段】 本発明の炭化水素吸着剤は、ゼオライトに触媒成分として銀、リンおよび鉄を担持してなる。各触媒成分の担持量は、ゼオライトと触媒成分の合計重量を100重量%として4.0重量% $\leq$ Ag $\leq$ 10.0重量%、0.5重量% $\leq$ P $\leq$ 2.2重量%、及び0.3重量% $\leq$ Fe $\leq$ 3.0重量%であるのが好ましい。また、銀、リンおよび鉄の合計担持量が5.0重量% $\leq$ Ag+P+Fe $\leq$ 12.0重量%であるのが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼオライトに触媒成分として銀、リン及び鉄を担持したことを特徴とする自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤。

【請求項2】請求項1に記載の炭化水素吸着剤において、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、触媒成分の合計担持量が5.0重量% $\leq$ Ag+P+Fe $\leq$ 12.0重量%であることを特徴とする自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤。

【請求項3】請求項1又は2に記載の自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤において、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、銀の担持量が4.0重量% $\leq$ Ag $\leq$ 10.0重量%であることを特徴とする自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤において、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、リンの担持量が0.5重量% $\leq$ P $\leq$ 2.2重量%であることを特徴とする炭化水素吸着剤。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素吸着剤において、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、鉄の担持量が0.3重量% $\leq$ Fe $\leq$ 3.0重量%であることを特徴とする炭化水素吸着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車等の排気ガス中の炭化水素類を吸着する炭化水素吸着剤に関し、特に吸着した炭化水素類の脱離温度が高く、かつ高温還元雰囲気下における耐熱性及び耐久性に優れた炭化水素吸着剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】自動車等の排気ガス浄化用触媒としては、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素(CO)、炭化水素類等の除去を同時に行う三元触媒が汎用されている。かかる触媒の活性は排気ガス温度の影響を強く受け、良好な触媒活性を発揮するには一般に300℃以上の触媒温度を必要とする。したがって、触媒温度の低いエンジン始動直後に大量に排出される炭化水素類は、浄化されずにそのまま排出されてしまう。

【0003】このため、触媒コンバータの排気上流には炭化水素吸着剤を収めた吸着コンバータが設けられており、エンジン始動時に排出される排気ガス中から炭化水素を吸着している。吸着コンバータに用いられる炭化水素吸着剤は、排気ガス中の炭化水素類を良好に吸着するとともに、エンジン始動時の温度領域において吸着した炭化水素類を脱離しないことが要求される。すなわち、炭化水素の脱離温度の高い吸着剤が望まれる。また、高温排気ガス雰囲気下で長期間使用しても、炭化水素の脱離温度が低下することなく、炭化水素の良好な吸着性能が

維持される耐熱性及び耐久性が要求される。

【0004】炭化水素吸着剤として、例えば、ゼオライトに銀を担持させることによって、炭化水素類の吸着量を向上させた吸着剤が知られている(講談社発行の「ゼオライト 基礎と応用」原伸宣、高橋浩 共著)。しかし、ゼオライトに担持された銀は、高温雰囲気下に長時間置かれると金属銀に還元され、シタリングを起こして化学吸着能が低下するとともに、ゼオライトの骨格破壊が起こるという問題があった。

10 【0005】また、上述の吸着剤にリンを担持することにより、炭化水素の吸着性能及び脱離温度を向上させた吸着剤も知られている(特開平7-185325号)。このように、ゼオライトに銀をリンと組み合わせて担持すると炭化水素の吸着能が向上し、脱離温度は高温側にシフトするが、やはり長時間の高温還元雰囲気下においては酸化銀の還元及び凝集による吸着能の低下、及び炭化水素の脱離温度の低下の問題を避けることができず、依然として耐熱性及び耐久性は低かった。

20 【0006】したがって本発明の目的は、炭化水素の吸着能及び脱離温度が高いとともに、高温還元雰囲気下においても高い耐熱性及び耐久性を有する炭化水素吸着剤を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ゼオライトに触媒成分として銀及びリンを担持させるとともに、さらに所定量の鉄を担持させることにより、高温還元雰囲気下における銀の還元並びに凝集が抑制された高耐久性の炭化水素吸着剤が得られることを見出し、本発明に想到した。

30 【0008】すなわち本発明の炭化水素吸着剤は、ゼオライトに触媒成分として銀、リン及び鉄を担持したことを特徴とする。鉄の担持により、銀の還元によるシタリングが発生しにくくなり、長期使用による炭化水素の脱離温度の低下が抑制される。

40 【0009】ゼオライト+触媒成分を100重量%として、銀の担持量は4.0～10.0重量%であるのが好ましく、リンの担持量は0.5～2.2重量%であるのが好ましく、鉄の担持量は0.3～3.0重量%であるのが好ましい。また、銀、リンおよび鉄の合計担持量が5.0～12.0重量%であるのが好ましい。この組成範囲内であると、高温還元雰囲気下における銀の還元並びに凝集が抑制され、良好な炭化水素吸着能を維持することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】(1)炭化水素吸着剤

本発明の炭化水素吸着剤で吸着できる主な炭化水素類は、(i)メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のパラフィン系炭化水素、(ii)エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン等のオレフィン系炭化水素、(i

50 ii)ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼ

ン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

【0011】本発明の炭化水素吸着剤は、ゼオライトに触媒成分として銀、リン及び鉄を担持したものである。以下、本発明の炭化水素吸着剤の各成分を詳細に説明する。

#### 【0012】(1) ゼオライト

ゼオライト類としては、排気ガスの吸着に適した細孔径を有するものであれば公知のものを使用することができる。例えばMFI型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、ベータゼオライト等を挙げることができる。これらの中で特に、MFI型ゼオライト、モルデナイトが好ましい。上記ゼオライト類は2種以上組み合わせて用いてもよい。異なる細孔径を有するゼオライト種を組み合わせる使用することにより、排気ガス中の全ての炭化水素類を効率良く吸着することができる。

【0013】ゼオライト類はそのまま使用することもできるが、アンモニウム塩、鉍酸等で処理してH型にイオン交換してから使用したり、アルカリ金属又はアルカリ土類金属でイオン交換してから使用したりすることができる。

【0014】本発明に用いるゼオライトは微粉末状であるのが好ましく、具体的には0.1～5.0 μm、特に0.5～2.0 μmの平均粒径を有するものが好ましい。

#### 【0015】(2) 触媒成分

本発明における触媒成分は銀、リン及び鉄である。

##### (a) 銀

本発明の炭化水素吸着剤において、銀は主として酸化銀としてゼオライトに担持され、炭化水素吸着量を増加させる役割を担う。銀をゼオライトに担持させるには、出発物質として銀の硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の可溶性塩を用い、イオン交換法、含浸法、浸漬法等の方法を用いることができる。出発物質の水溶液にアルカリを加えてもよい。

【0016】ゼオライトに担持する銀の担持量は、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、4.0～10.0重量%であるのが好ましい。4.0重量%より少ないと、炭化水素吸着能の向上が不十分であり、また10.0重量%超になると銀がシタリングしやすくなり、細孔を塞いで炭化水素吸着能を低下させることになるので、好ましくない。より好ましい銀の担持量は5.0～9.0重量%である。

##### 【0017】(b) リン

本発明の炭化水素吸着剤において、リンは主としてリン単体またはリン酸としてゼオライトに担持される。リンの担持には、Li、Na等のアルカリ金属、アンモニウム等のリン酸塩を用い、銀の場合と同様に、イオン交換法、含浸法、浸漬法等の方法を用いることができる。リンは銀と同時に担持させてもよいし、別々の工程で担持させてもよいが、工程数を低減するために銀と同時に担持させ

るのが好ましい。

【0018】ゼオライトに担持するリンの量は、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、0.5～2.2重量%であるのが好ましい。0.5重量%より少ないとリンを担持したことによる耐熱性及び耐久性の向上が十分でなく、また2.2重量%を超えて担持すると却って炭化水素の吸着量の減少及び脱離温度の低下を招くので好ましくない。

##### 【0019】(c) 鉄

鉄を担持することにより、銀の熱によるシタリングが発生しにくくなり、高温還元雰囲気下での長期使用による炭化水素の脱離温度の低下が抑制される。

【0020】鉄の担持には、出発物質として鉄の硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等の可溶性塩を用い、銀の場合と同様に、イオン交換法、含浸法、浸漬法等の公知の方法を使用することができる。鉄の担持のタイミングは銀の担持の前後又は同時のいずれでもよい。

【0021】鉄の担持量は、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、0.3～3.0重量%であるのが好ましい。0.3重量%より少ないと、耐熱性及び耐久性の向上が十分でなく、また3.0重量%を超えて担持しても、それに伴う耐熱性及び耐久性の向上は望めないもので意味がない。より好ましい鉄の担持量は1.0～2.3重量%である。

##### 【0022】(d) 触媒成分の合計担持量

本発明の排気ガス吸着剤において、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、触媒成分の合計担持量(Ag+P+Fe)は5.0重量%～12.0重量%であるのが好ましい。触媒成分の合計担持量が5.0重量%未満または12.0重量%を超えると却って耐久性が低下するので好ましくない。もっとも好ましい触媒成分の合計担持量は7.0重量%～10.0重量%である。

##### 【0023】(2) 炭化水素吸着剤の使用法

本発明の炭化水素吸着剤は種々の形態で使うことができる。例えば、セラミックス又は金属製のハニカム構造体の表面に担持して用いることができる。全体の形状をハニカム状とすることにより、炭化水素吸着剤と排気ガスの接触面積が大きくなるとともに、圧力損失も抑えられ、かつ一体型であるので振動による摩耗することがないという利点もある。このような特徴を有する本発明の炭化水素吸着剤は、自動車の排気ガス系の三元触媒の上流側に配置して用いるのに好適であるが、下流側に配置し、EGR吸気系に吸入させ、燃焼用空気へ混合しても構わない。また用途に応じて適当な形状に成形することができる。

##### 【0024】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

##### 【0025】実施例1～4、比較例1～8

ゼオライト粉末(H型ZSM-5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40) 100 g

と、表1に示す量の硝酸第二鉄 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) とを純水750ml 中で12時間攪拌し、濾過して鉄を担持させた。次いで、表1に示す濃度の硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 及びピロリン酸ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) を含有する水溶液1000\*

\* ml 中で12時間攪拌した後濾過し、銀及びリンを担持させた。

【0026】

表1

	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mol/L	$\text{AgNO}_3$ mol/L
実施例1	20	2.0	5.4
実施例2	20	3.0	5.4
実施例3	40	2.0	5.0
実施例4	40	3.0	5.0
比較例1	0	2.0	4.7
比較例2	0	4.0	5.0
比較例3	0	4.0	5.4
比較例4	20	4.0	10.0
比較例5	20	6.0	10.0
比較例6	40	6.0	10.0
比較例7	0	0	5.0
比較例8	0	0	3.2

【0027】得られた粉末を乾燥後、400℃で12時間焼成して、炭化水素吸着剤を得た。炭化水素吸着剤中の銀、リン及び鉄の担持量を表2に示す。

【0028】このようにして得られた実施例1～4、比較例1～8の各炭化水素吸着剤100g、シリカゾル50g 及び純水100 g をアルミナボールとともにポリ瓶に仕込み、ボールミルで12時間粉砕混合した。得られた各スラリーに直径25.4mm、長さ60mm、300セル、10.5ミルのコーージェライトハニカムを浸漬した後、焼成することによって炭化水素吸着剤を100g/L の量でハニカムにコートし、テスト用触媒を作成した。

【0029】実施例1～4、及び比較例1～8の各テスト用触媒0.03L を常圧固定流動式装置に入れ、下記組成のモデルガスを流量25L / 分で装置内に送入した。昇温速度20℃/分で50℃から450℃まで上昇させ、炭化水素の吸着が脱離に変わる温度、すなわち吸着率が0%となる温度 $T_1$ を測定した。

【0030】モデルガス組成

20※1-ペンテン	240 ppm
$\text{CO}_2$	14%
$\text{O}_2$	0.5%
$\text{CO}$	0.5%
$\text{NO}$	500ppm
$\text{H}_2$	0.17 %
$\text{H}_2\text{O}$	10.0%
$\text{N}_2$	残部

【0031】次いで、下記条件でエンジンによる実機耐久運転を行い、運転後に再度上記と同じ条件で炭化水素の脱離温度 $T_2$ を測定した。処理前後の炭化水素脱離温度 $T_1$ 、 $T_2$ 及び脱離温度の変化  $T_1 - T_2$ を表2に示す。

エンジン	直列4気筒	2200cc
触媒入口排気温度	750℃	
空燃比	約12.8	
燃料	無鉛ハイオクガソリン	
処理時間	20時間	

※ 【0032】

表2 触媒成分の担持量及び耐久運転前後の炭化水素の脱離温度

	触媒成分(重量%)				HC脱離温度(℃)		
	Ag	P	Fe	合計	$T_1$	$T_2$	$T_1 - T_2$
実施例1	5.0	1.2	1.1	7.3	150	104	46
実施例2	5.0	1.4	1.1	7.5	142	98	44
実施例3	5.1	1.0	2.3	8.4	155	102	53
実施例4	5.1	1.4	2.2	8.7	146	98	48
比較例1	4.4	1.0	0	5.4	167	84	83
比較例2	5.6	1.8	0	7.4	146	87	59
比較例3	5.0	1.8	0	6.8	154	87	67
比較例4	10.0	1.8	0.9	12.7	146	78	68
比較例5	10.0	2.7	1.1	13.8	142	81	61
比較例6	10.0	2.4	2.3	14.7	150	70	80

	7					8
比較例7	4.7	0	0	4.7	146	84
比較例8	3.0	0	0	3.0	158	81

(ただし、ゼオライト+触媒成分の合計を100重量%とする。)

【0033】図1は  $T_1 - T_2$  に対し  $T_2$  をプロットしたグラフである。図1において、左上側に行くほど炭化水素吸着剤としての性質が良好になる。銀、リンおよび鉄を担持した実施例1～4と、鉄を担持していない比較例1～3、7および8を比較すると、触媒成分として鉄を担持することにより、炭化水素の脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  が60～80℃前後から50℃前後に低下することが分かる。これから、鉄は炭化水素吸着剤の耐久性向上に優れた効果を発揮することが分かる。

【0034】一方、比較例4～6は銀、リンおよび鉄のすべてを担持しているが、触媒成分の合計担持量が好ましい範囲外であるため、却って脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  が大きくなり好ましくない。

【0035】図2は触媒成分の合計担持量と耐久後の脱離温度  $T_2$  との関係を示す。図2から明らかなように、触媒成分の合計担持量が5～12重量%の範囲内であれば、耐久後の脱離温度  $T_2$  が高い。したがって、炭化水素吸着剤の耐久性を向上するには、ゼオライト+触媒成分を100重量%として、触媒成分の合計担持量を5～12重量%とすることが重要であることが分かる。なお、合計担持量が5～12重量%の範囲内にある比較例1～3は、鉄を担持していないため、鉄を担持した実施例1～4と比較して耐久性が劣っている。

【0036】図3は、鉄の担持量と脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  の関係を示す。図3より、鉄を担持することにより耐久性は向上するものの、担持量が増加するに従って、却って耐久性は低下する。この傾向は比較例4～6からも明らかである。したがって、好ましい鉄の担持量は0.3～3重量%であることが分かる。

【0037】図4は、銀の担持量と脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  の関係を示す。

\*1 -  $T_2$  の関係を示す。図4より、銀の担持量が10重量%の比較例4～6は実施例1～4と比較して耐久性が低い。したがって、好ましい銀の担持量は4.0～10重量%であることが分かる。

【0038】図5は、リンの担持量と脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  の関係を示す。実施例1～4、比較例4～6を比較すると、リンの担持量が1.5重量%までは、担持量が増加するにしたがって、耐久性は向上するが、1.5重量%を超えると、却って耐久性が低下する。したがって、好ましいリンの担持量は0.5～2.2重量%であることが分かる。

【0039】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の炭化水素吸着剤はゼオライトに銀、リン及び鉄を担持させ、かつ各触媒金属の量を一定の範囲に規定することにより、酸化銀の還元及び凝集によるシンタリングを効果的に抑制でき、自動車の排気ガスのような高温還元雰囲気下における耐熱性及び耐久性が向上している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 炭化水素の脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  と耐久運転後の炭化水素の脱離温度  $T_2$  との関係を示すグラフである。

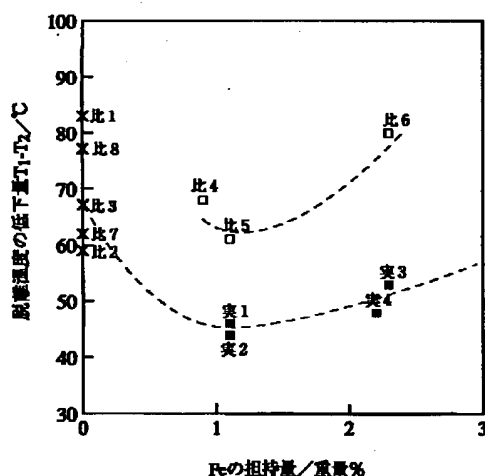
【図2】 触媒成分の合計担持量と炭化水素の脱離温度  $T_1$ 、 $T_2$  との関係を示すグラフである。

【図3】 鉄の担持量と炭化水素の脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  との関係を示すグラフである。

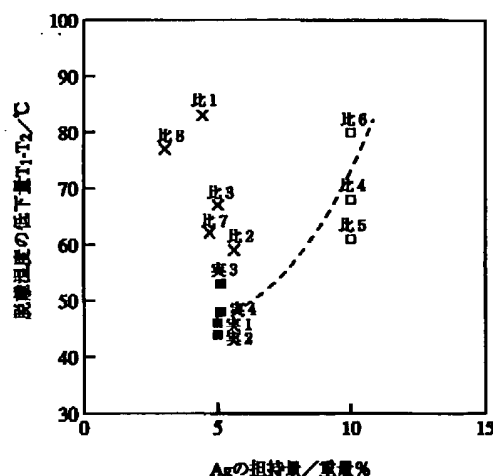
【図4】 銀の担持量と炭化水素の脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  との関係を示すグラフである。

【図5】 リンの担持量と炭化水素の脱離温度の低下量  $T_1 - T_2$  との関係を示すグラフである。

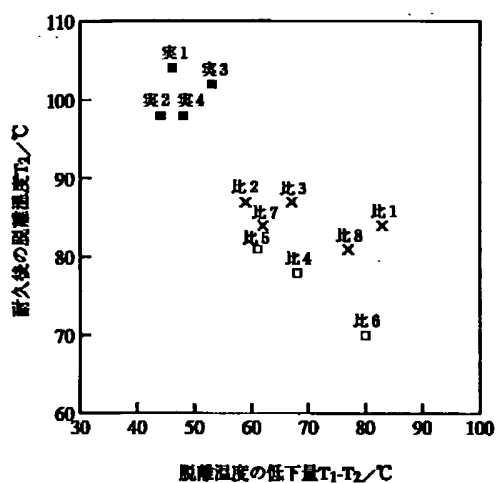
【図3】



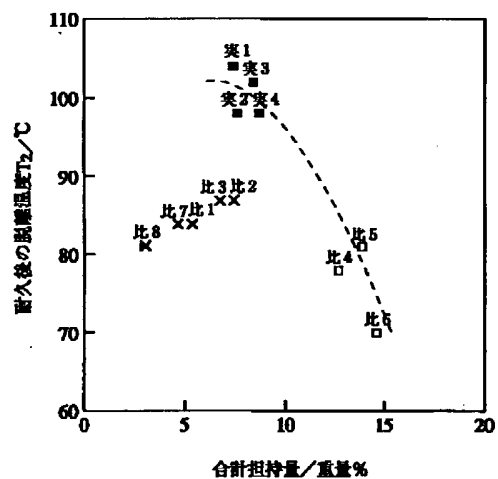
【図4】



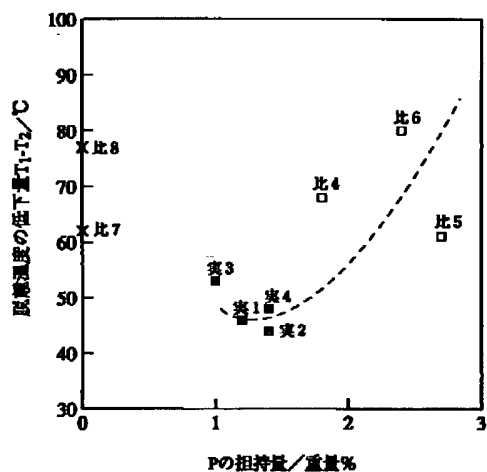
【図1】



【図2】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA02A AA02B AA50A AA50B  
 AA53A AA53B AA61C AE19C  
 BA07 CA51 DA02 EA09 FA03  
 FA14 FA15 FA22 FA37 FA38  
 4G069 AA03 AA08 BA02B BA07A  
 BA13B BB12B BB14B BC32A  
 BC32B BC66A BC66B BD07A  
 CA03 CA15 EA18 ED06 FA02  
 FB04 FB13 FB30 ZA11B